PCT

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

Internationale ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C01B 33/158, 33/143

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/17288

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 15. Mai 1997 (15.05.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/04822

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1996 (05.11.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 41 715.1

9. November 1995 (09.11.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
HOECHST AKTIENGESHLLSCHAFT [DE/DE];
Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main (DE)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, FT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mis internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist, Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ORGANICALLY MODIFIED AEROGELS IN WHICH THE SALTS FORMED ARE PRECIPITATED OUT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN AEROGELEN, BEI DEM DIE GEBILDETEN SALZE AUSGEFÄLLT WERDEN

(57) Abstract

The invention concerns a process for preparing organically modified aerogels, in which: a) a silicic acid sol having a pH of  $\leq 4.0$  is prepared from an aqueous sodium silicate solution using at least one organic and/or inorganic acid; b) the resultant silicic acid sol is polycondensed to form an SiO<sub>2</sub> gel by the addition of a base; c) the gel obtained in step b) is washed with an organic solvent until the water content of the gel is  $\leq 5$  wt.%; d) the gel obtained in step c) is surface-silylated; and e) the surface-silylated gel obtained in step d) is dried. The process is characterized in that the at least one acid forms salts with the sodium silicate cations in the silicic acid sol, which salts are difficult to dissolve. Before step b) the salts produced which are difficult to dissolve are precipitated out to the greatest extent possible and separated from the silicic acid sol.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert ≤ 4,0 hat, b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel polykondensiert, c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist, d) das in Schritt c) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und e) das in Schritt d) erhaltene oberflächensilylierte Gel trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑÜ	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PŤ	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Ruminien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Kores	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	Sl	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Stuten von Amerika
FI	Pinnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MIR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

### Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem die gebildeten Salze ausgefällt werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten SiO<sub>2</sub>-Aerogelen, bei dem die gebildeten Salze ausgefällt werden.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter 0,6 g/cm<sup>3</sup>, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationsmaterial, wie z.B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel. Es ist anzumerken, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Gelen um Aerogele, im Sinne von Gel mit Luft als Dispersionsmittel handelt.

SiO<sub>2</sub>-Aerogele können beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur unter anderem durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses bestimmt ist. Jedoch kollabiert die Gelstruktur im allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung

auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der Gelkollaps kann dadurch verhindert werden, daß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht, d. h. es tritt auch kein Schrumpfen des Gels während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-O 396 076 und der WO 92/03378 bekannt. Diese Technik erfordert aber, beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol, eine Temperatur von etwa 240°C und Drücke von über 60 bar. Der Austausch von Ethanol gegen CO<sub>2</sub> vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca. 30°C, der benötigte Druck liegt dann aber bei über 70 bar.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO<sub>2</sub>-Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO<sub>2</sub>-Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorsilane (Me<sub>4-n</sub>SiCl<sub>n</sub> mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO<sub>2</sub>-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter O,4 g/cm<sup>3</sup> und Porositäten über 60% erreicht werden.

Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wässrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

Eine erste nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiO<sub>2</sub>-Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO<sub>2</sub>-Gel polykondensiert. Nach Austausch des wäßrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorsilane (Me<sub>4-n</sub>SiCl<sub>n</sub> mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO<sub>2</sub>-Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren ist aus der DE-A-43 42 548 bekannt.

Ein ungelöstes Problem stellen die bei der Herstellung von Aerogelen aus Wasserglas anfallenden wäßrigen Salzlösungen dar. Um eine Wasserglaslösung in ein zur Kondensation befähigtes Kieselsäuresol zu überführen, müssen die Kationen (meist Natrium- und/oder Kaliumionen) in der Wasserglaslösung gegen Protonen ausgetauscht werden. Dazu können organische und/oder anorganische Säuren verwendet werden. Die dabei zwangsläufig ebenfalls in gelöster Form entstehenden Salze der oben genannten Kationen (z.B. NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) müssen vor, während oder nach der Gelalterung aus dem Gel gewaschen werden. Diese stark verdünnten, wäßrigen Salzlösungen stellen heutzutage ein großes Entsorgungsproblem dar, da sie in größeren Mengen nicht mehr ohne

weiteres in Flüsse und Seen eingeleitet werden dürfen. Eine den gängigen Vorschriften entsprechende Endlagerung dieser Lösungen stellt einen extrem hohen Kostenfaktor dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten SiO<sub>2</sub>-Aerogelen bereitzustellen, bei dem keine verdünnten wäßrigen Salzlösungen anfallen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert 
  4,0 hat,
- b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO<sub>2</sub>-Gel polykondensiert,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.% ist,
- d) das in Schritt c) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
- e) das in Schritt d) erhaltene oberflächensilylierte Gel trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten, schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.

Als Wasserglaslösung wird in Schritt a) im allgemeinen eine 6 bis 25 Gew.%ige (bezogen auf den SiO<sub>2</sub>-Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 17 bis 20 Gew.%ige Wasserglaslösung. Ferner kann die Wasserglaslösung auch bezogen auf SiO<sub>2</sub> bis 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Als Säuren werden allgemein 15 bis 50 Gew.%ige Säuren verwendet, die mit Natrium- und/oder Kaliumionen schwerlösliche Salze bilden. Es können auch Mischungen entsprechender Säuren eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß- und Oxalsäure. Besonders bevorzugt ist Schwefelsäure.

Um eine möglichst vollständige Ausfällung und eine gute Abtrennung der im Schritt a) gebildeten schwerlöslichen Salze zu erreichen, sollte das Kieselsäuresol eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 0 und 15°C und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5°C aufweisen. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man die Wasserglaslösung, die Säure und/oder das Kieselsäuresol auf eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 0 und 15°C und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5°C bringt. Sollte sich dabei eine übersättigte Salzlösung bilden, so kann durch geeignetes Animpfen mit entsprechenden Impfkristallen das Salz zur Ausfällung gebracht werden. Die Abtrennung der gefällten Salze erfolgt mit dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Filter, Fritten, Nutschen, Membranen oder Kristallisationsgefäßen. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren.

Nach der Abtrennung der Salze wird das Kieselsäuresol mit Wasser bevorzugt auf eine Konzentration zwischen 5 und 12 Gew.% (bezogen auf den SiO<sub>2</sub>-Gehalt) eingestellt. Besonders bevorzugt ist eine 6 bis 9 Gew.%ige Kieselsäurelösung.

Die Polykondensation des nach Schritt a) erhaltenen, im wesentlichen salzfreien Kieselsäuresols zu einem SiO<sub>2</sub>-Gel erfolgt in Schritt b) durch Zugabe einer Base in einem pH-Wert-Bereich zwischen 3,0 und 7,0, vorzugsweise 4,0 und 6,0. Als Base wird im allgemeinen NH<sub>4</sub>OH, NaOH, KOH, Al(OH)<sub>3</sub>, kolloidale Kieselsäure und/oder eine alkalische Wasserglaslösung eingesetzt. Bevorzugt sind NH<sub>4</sub>OH, NaOH und KOH, besonders bevorzugt ist NaOH. Es können aber auch Mischungen der selben verwendet werden.

Der Schritt b) wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 100°C durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig ein Formgebungsschritt, wie z.B. Spray-forming, Extrusion oder Tropfenbildung durchgeführt werden.

Vor Schritt c) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 40 bis 100°C, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 7. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 5 Stunden.

Das gealterte Hydrogel kann gegebenenfalls noch mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden.

In Schritt c) wäscht man das aus Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.%, vorzugsweise ≤ 2 Gew.-% und besonders bevorzugt ≤ 1 Gew.-%, ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone, sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan und Toluol. Besonders bevorzugt ist Aceton als Lösungsmittel. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Alkohol ausgewaschen und dann dieser mit einem

7

Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden.

In Schritt d) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden im allgemeinen Silane der Formeln R¹4-nSiCln oder R¹4-nSi(OR²)n mit n = 1 bis 3 eingesetzt, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander C₁-C6-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Trimethylchlorsilan. Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise auch solche, wie in der DE-A-44 30 669 offenbart. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt, wenn nötig in einem Lösungsmittel. Gegebenenfalls kann die Silylierung durch einen Katalysator, beispielsweise eine Säure oder Base, beschleunigt werden.

Vor Schritt e) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt c) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

In Schritt e) wird das silylierte, und vorzugsweise danach gewaschene Gel vorzugsweise unterkritisch, besonders bevorzugt bei Temperaturen von -30 bis 200°C, und insbesondere von 0 bis 100°C, getrocknet. Die bei der Trocknung angewandten Drücke liegen vorzugsweise bei 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt bei 0,01 bis 5 bar.

Das in Schritt d) erhaltene Gel kann auch überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert entsprechend dem jeweiligen Lösungsmittel höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar. Dies ist ohne weiteres möglich, aber es ist mit erhöhtem Aufwand verbunden und bringt keine wesentlichen Vorteile mit sich.

Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation in Schritt b) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach den dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

Des weiteren können dem Sol vor der Gelherstellung zur Reduktion des Strahlungsbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxide und/oder Zirkondioxid zugesetzt werden.

Ebenfalls vor der Gelherstellung können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie Aluminium metallisiert sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

### Beispiel 1

236 g einer auf 0°C gekühlten 25%igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden unter ständigem Kühlen auf 0°C tropfenweise mit 707 g einer auf 7°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 17 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und einem Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Das ausfallende Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \* 10 H<sub>2</sub>O wird bei 0°C mit Hilfe einer Nutsche vom Kieselsäuresol abgetrennt und das Kieselsäuresol mit 280 ml H<sub>2</sub>O verdünnt.

Das so erhaltene Kieselsäuresol wird bei einer Temperatur von 5°C unter Rühren mit 26 ml einer 1n NaOH-Lösung versetzt, um einen pH-Wert von 4,7 einzustellen. Danach wird das entstandene Hydrogel 2,5 Stunden bei 85°C gealtert.

Das Elastizitätsmodul des gealterten Hydrogels beträgt 15,5 MPa. Es wird mit 2 l warmem Wasser gewaschen und anschließend das Wasser mit Aceton so lange extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 1 Gew.-% liegt. Anschließend wird das acetonhaltige Gel mit 5 Gew.-% Trimethylchlorsilan (TMCS) 3 Stunden bei 50°C silyliert und mit 2 l Aceton gewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm $^3$ . Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 500 m $^2$ /g. Der  $\lambda$ -Wert liegt bei 0,020 W/mK.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

# Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man
- a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert ≤ 4,0 hat,
- b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO<sub>2</sub>-Gel polykondensiert,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.% ist,
- d) das in Schritt c) erhaltene Gel oberflächensilyliert, und
- e) das in Schritt d) erhaltene oberflächensilylierte Gel trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.
- 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserglaslösung in Schritt a) eine 6 bis 25 Gew.-%ige Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet.
- 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserglaslösung, bezogen auf SiO<sub>2</sub> bis 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthält.

- 4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure 15 bis 50 Gew-%ige Schwefelsäure verwendet.
- 5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Kieselsäuresol eine Temperatur im Bereich von 0 bis 30°C aufweist.
- 6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base in Schritt b) NaOH, NH<sub>4</sub>OH, KOH, Al(OH)<sub>3</sub>, kolloidale Kieselsäure und/oder eine alkalische Wasserglaslösung verwendet.
- 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel vor Schritt c) bei 40 bis 100°C, einem pH-Wert von 4 bis 11 zwischen 1 Sekunde und 12 Stunden altert.
- 8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel in Schritt c) aliphatische Alkohole, Ether, Ester, Ketone, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.
- 9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Silylierungsmittel Silane der Formeln  $R^1_{4-n}SiCl_n$  oder  $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$  mit n=1 bis 3 einsetzt, wobei  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind.
- 10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das silylierte Gel vor Schritt e) mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel wäscht.

- 11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel in Schritt e) unterkritisch trocknet.
- 12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Sol vor der Gelherstellung IR-Trübungsmittel und/oder Fasern zusetzt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT Interna al Application No PCT/EP 96/04822

A. CLASS IPC 6	ification of subject matter C01B33/158 C01B33/143		_
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both national cla	estification and IPC	
	S SEARCHED		
Minimum d IPC 6	documentation searched (classification system followed by classifi $CO1B$	cation symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent th	hat such documents are included in the fields a	earched
Electronic d	tata base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUN	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.
Υ .	US,A,2 285 477 (WHITE JOHN F.) 1940 see claims 1,4,12 see column 1, line 53 - column		1-11
	see column 1, line 53 - column see column 2, line 22 - line 29 see column 2, line 47 - column see example 1 see column 5, line 48 - line 53		
<b>Y</b>	EP,A,0 658 513 (HOECHST AG) 21 see the whole document & DE,A,43 42 548 cited in the application	June 1995	1-11
A	DE,A,33 46 180 (GRUENZWEIG HART GLASFASER) 29 August 1985 see claims 1,7 see page 14, line 5 - line 22	MANN	1,12
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
'A' docume conside 'E' earlier filing 'L' docume which citatio 'O' docume other 'P' docume	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date sent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means sent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"T" later document published after the into or priority date and not in conflict we cited to understand the principle or to invention.  "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot movie an inventive step when the different components of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious in the art.  "&" document member of the same paten	ith the application but heavy underlying the claimed invention to considered to count it is taken alone claimed invention the hore other such docupous to a person stilled t family
	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report
	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	1 2, 03, 97 Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rigwijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Rigondaud, B	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interns. al Application No PCT/EP 96/04822

Patent document cited in search report	Publication date	Patent memi		Publication date
US-A-2285477		NONE		
EP-A-0658513	21-06-95	DE-A- JP-A-	4342548 7257918	22-06-95 09-10-95
DE-A-3346180	29-08-85	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen

		PCT/EP 9	6/04822
A. KLASS IPK 6	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C01B33/158 C01B33/143		
	•		-
Nach der Ir	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen b	Klassifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym	MAX	
IPK 6	CO1B	ooie )	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, i	oweit diese unter die recherchierten Gebie	ne fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (l	Name der Datenbank und evil. verwendet	e Suchbegriffe)
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US.A.2 285 477 (WHITE JOHN F.) 9	.November	1-11
	siehe Ansprüche 1,4,12	. 6 . 7-21-	
	siehe Spalte 1, Zeile 53 - Spalte 2	e 2, Zeile	·
	siehe Spalte 2, Zeile 22 - Zeile		
	siehe Spalte 2, Zeile 47 - Spalte 21	e 5, Zerre	
-	siehe Beispiel 1 siehe Spalte 5, Zeile 48 – Zeile	53	
Y	EP.A.0 658 513 (HOECHST AG) 21.Ju	uni 1995	1-11
	siehe das ganze Dokument & DE,A,43 42 548		
,	in der Anmeldung erwähnt		
		-/	
		•	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siebe Anhang Patentfamilie	<u> </u>
	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach de oder dem Prioritätsdatum veröffentlic	ht worden ist und mit der
aber n	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeldung nicht kollidiert, sondern i Erfindung zugrundeliegenden Prinzip Theorie angegeben ist	
"L" Veröffe	dedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bed kann allein aufgrund dieser Veröffen	lichung nicht als neu oder auf
andere	en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Rechsrchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	erfinderischer Tätigkeit beruhend bet "Y" Veröffentlichung von besonderer Bed kann nicht als auf erfinderischer Täti-	eutung die beanspruchte Erfindung
O. Actolic	ihrt) intlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung.	werden, wenn die Veröffentlichung n Veröffentlichungen dieser Kategorie	it einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und
'P' Verölle	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht nülichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach zunspruchten Prioritändatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachman  *&* Veröffendichung, die Mitglied derseil	
Datum des	Abschlusses der internationalen Rocherche	Absendedatum des internationalen R	echerchenberichts
10	9.Februar 1997	1 2. 03. 97	
Name und i	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentami, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijstvijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Digondand D	
	Fax: (+31-70) 340-3016	Rigondaud, B	

2

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. .nales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04822

		96/04822
(Fortzetz)	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffendichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anapruch Nr.
		-
	DE,A,33 46 180 (GRUENZWEIG HARTMANN GLASFASER) 29.August 1985 siehe Ansprüche 1,7 siehe Seite 14, Zeile 5 - Zeile 22	1,12
	<b>,</b>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. .alea Aktenzeichen
PCT/EP 96/04822

Im Recherchenbericht angeführter Patentdokument	Datum der Veröffentlichung			Datum der Veröffentlichung	
US-A-2285477		KEINE			
EP-A-0658513	21-06-95	DE-A- JP-A-	4342548 7257918	22-06-95 09-10-95	
DE-A-3346180	29-08-85	KEINE			